



## Alkali muameleli kupula lifi katkılı yüksek yoğunluklu polietilen kompozitlerin teknolojik özellikleri

### *The technological properties of the high density polyethylene composites filled with alkali treated cupula fiber*

Sevda BORAN TORUN<sup>1</sup> , Emrah PEŞMAN<sup>2</sup> , Ayfer DÖNMEZ ÇAVDAR<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi Ağaçşileri Endüstri Mühendisliği Trabzon, Türkiye

<sup>2</sup>Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Artvin, Türkiye

<sup>3</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi İç Mimarlık Bölümü Trabzon, Türkiye

#### Eser Bilgisi/Article Info

Araştırma makalesi/Research article

DOI: 10.17474/artvinofd.510566

#### Sorumlu yazar/Corresponding author

Sevda BORAN TORUN

e-mail: [sboran@ktu.edu.tr](mailto:sboran@ktu.edu.tr)

Geliş tarihi / Received

09.01.2019

Düzeltilme tarihi / Received in revised form

28.03.2019

Elektronik erişim / Online available

02.04.2019

#### Anahtar kelimeler:

Kupula lifi

Alkali muamele

Yüksek yoğunluklu polietilen

Kompozit

#### Keywords:

Cupula fiber

Alkali treatment

High density polyethylene

Composite

#### Özet

Bu çalışma ile kestane kupula lifi katkılı termoplastik kompozitlerin mekanik, fiziksel ve termal özellikleri belirlenmiştir. Kupula lifi belirli oranlarda (%30, %40 ve %50) ilave edilerek polietilen kompozitleri üretilmiştir. Uyumsuzluk giderici ajan olarak maleik anhidritle graft edilmiş polietilen %3 oranında katılmıştır. Kompozitlerin teknolojik özelliklerini geliştirmek amacıyla ayrıca kupula lifleri %5 sodyum hidroksit (NaOH) ile 24 saat boyunca muamele edilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, alkali muameleli kupula lifi katkılı kompozitlerde muamele edilmemiş kompozitlere göre daha iyi mekanik özellikler elde edilmiştir. Alkali ile muamele edilmiş kupula lif kompozitlerin su alma ve kalınlık artışı değerleri alkali muamelesiz kompozitlere göre kıyaslandığında özellikle %50 alkali muameleli kupula lifi katkılı kompozit örneklerinde artmıştır.

#### Abstract

In this study, thermoplastic composites reinforced with cupula fiber were determined their mechanical, physical and thermal properties. The polyethylene composites made with various percentages (30, 40, and 50 wt.%) of cupula fibers were produced. The polyethylene graft maleic anhydride as a couple agent with loading (3%) of composite was used. However, alkali treatment was applied to the cupula fibers as 5% by weight sodium hydroxide (NaOH) during 24 hours in order to improve technological properties of the composites. Based on the finding results, the composites with alkali treatment of the cupula fibers was provided better mechanical properties compared to untreated fiber reinforced composites. The values of the water absorption and thickness swelling of the composites reinforced with alkali treated the cupula fibers, especially in the composite with alkali treated at 50% cupula fiber, were increased compared to untreated fiber reinforced composites.

## GİRİŞ

Dünyanın ortak sorunu haline gelen çevresel sorunlar ve bunların çözümü için yasal yaptırımlar sürekli arttığından çevreye zararlı atık miktarlarını azaltmaya yönelik çalışmalara ağırlık verilmiştir. Günümüzde dünyadaki kaynakların yeniden kullanılabilir duruma getirilmesi ekonomik olarak düşünülmesi gerekli zorunluluklardan biri olmaya başlamıştır. Çevresel kirliliğin artması ve fosil kaynaklarının azalması nedeniyle doğal liflerden ve atıklardan odun plastik kompozitlerin üretimi son yıllarda dikkat çekmektedir (Eckert 2000; Adhikary et al. 2008; Ashori et al. 2009).

Cam ve karbon lifleri gibi petrol bazlı üretilen termoplastikler inşaat, yapı, otomotiv gibi birçok endüstriye uygun malzemelerin yapılmasında kullanılmakta ancak bu malzemelerin geri dönüşümü çok

zor olup üretimleri sırasında çevresel zararları mevcuttur (Eckert 2000; Donmez Cavdar ve Boran 2016). Doğal liflerin cam, karbon lifleri gibi alternatiflerine oranla birçok avantaj ve dezavantajı bulunmaktadır. Ekolojik karakterleri, biyobozunur olmaları, düşük maliyetleri, aşındırıcı olmayan yapıları, kolay liflendirilebilir olmaları, yüksek dolgu oranları, düşük yoğunlukları, çok geniş ve farklı tipteki lif çeşitliliğine sahip olmaları gibi özellikleri doğal liflerin, neden birçok endüstrinin ilgisini çektiğini açıklamaktadır. Bununla birlikte üretim sırasında kümelenmeye meyletmesi, düşük termal stabilitesi, neme karşı olan dirençsizliği doğal liflerin polimerde kullanıldığında ortaya çıkan sakıncaları olarak bilinmektedir. Ama bu problemlerin farklı dolgu ve katkı maddeleri kullanılarak en aza indirilmesi mümkündür (Joshi et al. 2004; Santos et al. 2008; Njuguna et al. 2011; Boran et al. 2016). Son yıllarda kenaf, keten, pamuk, sisal, muz, şeker kamışı, hindistan cevizi, kenevir, hint keneviri

gibi doğal liflerin ilave edildiği termoset ve termoplastik kompozitleri yapı, otomotiv ve paketlenme endüstrilerinde kullanımı yaygınlaşmıştır ve teknolojik özelliklerinin sentetik liflere oranla daha iyi olduğu belirlenmiştir (Mohanty et al. 2000a; Puglia et al. 2005; Santos et al. 2008; Donmez Cavdar ve Boran 2016). Selüloz lifleri esnek yapıda olmaları ve biyolojik olarak parçalanarak geri dönüşebilmesi nedeniyle elde edilen nihai ürün daha dirençli yapıda olup yüksek sağlamlık ve sertlik özelliğine sahip olmaktadır (Santos et al. 2008; Spoljaric et al. 2009; Donmez Cavdar ve Boran 2016).

Kupula selüloz bileşeni içerdiğinden doğal lifli selülozik malzeme grubunda yer almaktadır. Küresel yapıda olup, meyvelenme döneminde açık sarımsı-kahverengi renk değişimi gösteren, pubescent dikenler ile kaplı olan kupulanın formu değişiklik göstermektedir. Meyveyi kısmen veya tamamen örten brahte, brahtecik veya çiçek tablasından gelişmiş muhafaza olup kayıngiller familyasının bazı cinslerinde meyvenin büyümesi ve olgunlaşması sırasında meyveyi dış etkenlerden korumakla görevlidir (Kendir et al. 2016). Diğer birçok meyve kabuğu ve tarımsal atıklar gibi kestane kupulası da yakılarak değerlendirilmekte ya da doğada bozunmaya bırakılmaktadır.

Doğal liflerin hidrofilik yapısı ve polimer matrisinin hidrofob yapısından kaynaklı uyumsuzluklarını kimyasal işlemlerden oluşan lif yüzey modifikasyonu ile çözümlenmek mümkündür (Manalo et al. 2015). Ayrıca liflerin yüzey modifikasyonu için spesifik fiziksel ve kimyasal işlemler önerilmekte olup bunlardan birisi olan alkali muamelesi en yaygın olarak kullanılan en etkili ve basit yüzey modifikasyon yöntemlerindendir (Cao et al. 2006; Rokbi et al. 2011). Alkali muamelesinin yüzeydeki artıkları liften ayırdığı, lignin ve pektinin çoğunun pürüzlü yüzeyden uzaklaştığı görülmüştür. Bu pürüzlü yüzey hidroksil gruplarının polimer matrisine maruz kalmasından dolayı bağlanma reaksiyonunu kolaylaştırmaktadır (Bledzki 1999). Lif ve polimer matrisi arasındaki ara yüzey etkileşimi mümkün olmakta, polimer matrisi ile teması mümkün olan etkili yüzey alanını ve polimer matrisi ile ilave edilecek liflerin arasındaki yük transfer olasılığını arttırmaktadır (Benyahia et al. 2013).

Bu çalışmada çevreci bir ürün üretmek, çevreyi iyileştirmeye ve geliştirmeye yönelik çözüm odaklı olarak atıkların katma değeri yüksek malzemeye dönüştürülmesi esas alınmıştır. Birçok kullanım alanına sahip termoplastik kompozitlerde kupula lifi kullanılarak bu selüloz esaslı malzemelerin hangi oranda etkili olduğu üretilmiş kompozitlerin termal ve mekanik özellikleri incelenerek ortaya konmuştur. Böylece daha önce bu alanda henüz değerlendirilmemiş olan kupula lifi kullanımının kompozitlerin teknolojik uygulamadaki kullanımına katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Bu çalışma ile kupula atık hammaddesinin kompozit üretiminde değerlendirilmesi sağlanarak üretilen kompozitlerin mekanik, fiziksel, morfolojik özellikleri ve termal degradasyonu belirlenmiştir.

## MATERYAL ve YÖNTEM

### Materyal

Kompozitlerin üretiminde polimer olarak kullanılan yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ( $T_m=134^\circ\text{C}$ , yoğunluk=  $0.96 \text{ g/cm}^3$ , MFI=0.36 g/10 dk) Petkim Petrokimya A.Ş.firmasından temin edilmiş olup polietilen graft maleik anhidrid ( $1.48 \text{ g/cm}^3$ ) ve sodyum hidroksit Merck firmasından tedarik edilmiştir. Kestane (*Castanea sativa Mill.*) kupulaları ise Doğu Karadeniz Bölgesi, Trabzon'daki bir bölgeden toplanmıştır.

### Yöntem

Kestane kupulaları toz, kir vs birikintilerden arındırılarak elle temizlenmiştir. Ardından Willey değirmeninde öğütülerek kupula lifleri homojen partikül boyutlara getirilmiştir. Ortalama lif çapı 0.2 ile 0.3 mm arasında olacak şekilde hazırlanarak ağzı kapalı poşetlerde bekletilmiştir. Üretimden önce laboratuvar tipi kurutma fırınında  $103^\circ\text{C}$ 'de 24 saatlik kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Alkali muamelesinin etkisi inceleneceğinden öğütülmüş kupula lifleri %5 NaOH ile 24 saat boyunca muamele edilmiştir. Böylece istenmeyen çözünebilir selüloz, hemiselüloz, pektin ve lignin gibi bileşenler uzaklaştırılmıştır. Alkali muamelesinden sonra lifler destile su ile yıkanarak fazla NaOH uzaklaştırılmış ve 24 saat boyunca  $60^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Plastik hammadde, kupula lifi, polietilen graft maleik anhidrit 10 dakika süre ile karıştırılarak karışımın homojen olması sağlanmıştır.

Elde edilen homojen karışımlar ile tek vidalı ekstruder içerisindeki vidanın dönme hızı 80 rpm olacak şekilde üretimler gerçekleştirilmiştir. Ekstruder sıcaklığı üretim boyunca besleme bölgesinden bitiş bölgesine kadar 170°C, 180°C, 185°C, 190°C olarak ayarlanmıştır. Tüm kompozit üretimlerinde uyumsuzluk giderici olarak PE-g-MA termoplastik malzemeye %3 oranında ilave edilmiştir.

Ekstruderden çıkan örnekler soğuk su içerisinde soğutulduktan sonra kırıcı makinesinde küçük parçacıklar haline getirilmiştir. Üretilen granüller presleme kalıbına basılmadan önce 12 saat süre boyunca 80°C'de kurutulmuştur. Kompozit üretim proses parametreleri Çizelge 1'de görülmektedir

**Çizelge 1.** Kompozit üretim prosesi

Çalışmada kullanılan malzemeler	Materyal	YYPE (%)	PE-g-MA (%)	Kupula lifi (%)
YYPE	Kontrol	97	3	-
YYPE/Kupula lifi	K1	67	3	30
YYPE/Kupula lifi	K2	57	3	40
YYPE/Kupula lifi	K3	47	3	50
YYPE/Alkali muameleli kupula lifi	KN1	67	3	30
YYPE/Alkali muameleli kupula lifi	KN2	57	3	40
YYPE/Alkali muameleli kupula lifi	KN3	47	3	50

## Kompozitlerin testleri

### Mekanik testler

Eğilme özellikleri (eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü) Zwick/Roell Z010 Universal test makinesinde ASTM D 790 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. İklimlendirilen test örnekleri 5x13x120 mm olacak şekilde boyutlandırılmıştır. Deney esnasında levha örneklerinin yerleştirildiği dayanaklar arasındaki açıklık 80 mm olup test hızı 2 mm/dak. olarak ayarlanmıştır.

Çekme testi (çekme direnci, çekmede elastikiyet modülü ve kopmada uzama miktarı) ASTM D 638 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. İklimlendirilen test örnekleri 5x13x165 mm olacak şekilde boyutlandırılmıştır. Test hızı 5 mm/dak olarak ayarlanmıştır.

### Fiziksel özellikler

Su alma oranı ASTM D 570 standardına uygun olarak belirlenmiştir. 50x50x levha kalınlığı(mm) boyutlarında hazırlanmış örneklerin ağırlığı±0.01 g duyarlıklı analitik terazide tartılmıştır. Daha sonra örnekler, su yüzeyinden 25 mm aşağıda tutulmak suretiyle ile 20±2°C'lik suda deney süresince bekletilmişlerdir. Kalınlık artış oranları EN 317'de belirtilen esaslara uygun olarak 50x50mm boyutlarında örnekler üzerinde belirlenmiştir. Örnek, kalınlıkları tam orta noktasında 0.01mm duyarlıklı mikrometreyle ölçülerek, su yüzeyinden 25 mm aşağıda tutulmak suretiyle, 19-21°C sıcaklıktaki temiz suda deney

süresince bekletilmişlerdir. Ölçümler, 2, 24, 48, 72 ve 96 saat sürelerde periyodik olarak yapılmıştır. Bu süreler sonunda sudan çıkarılan örneklerin üzerindeki fazla su bir bezle silinmiş ve ağırlıkları aynı hassasiyetle ± 0,01 gr duyarlıklı teraziye tartılmıştır.

### Isıl özellikler

#### Termogravimetrik analiz (TGA)

Örnekler willey değirmeni yardımıyla 1mm boyutuna kadar öğütülmüştür. Termogravimetrik analizler için Perkin Elmer TGA-6000 cihazı kullanılmıştır. Azot gazı akış hızı 20 mL/min, sıcaklık artışı 10°C/dakikalık basamaklar ile oda sıcaklığından 600°C'ye olacak şekilde ayarlanmıştır.

#### Diferansiyel taramalı kalorimetri analizi (DSC)

DSC analizi Perkin Elmer DSC-8000 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler önce 35°C'den 250°C'ye ısıtılmış ardından 35°C'ye soğutulmuş ve tekrar 250°C'ye kadar ısıtılmıştır. Hesaplamalarda ikinci ısıtma piki ve soğuma pikine ait veriler kullanılmıştır. Azot gazının akış hızı ise 20 mL/dak olarak ayarlanarak deney yapılmıştır. Ayrıca kompozit malzemelerin kristalleşme derecelerinin ( $X_c$ ) belirlenmesi için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır (Wunderlich 1990):

$$X_c = (\Delta H_e / \Delta H_0) \cdot (100/W) \cdot 100\%$$

$\Delta H_e$  ve  $\Delta H_0$  sırasıyla kompozit malzeme ve %100 kristalen polietilenin ısı füzyon değerlerini W ise dolgu oranını belirtmektedir. Bu çalışmada  $\Delta H_0$  293(J/g) olarak alınmıştır (Wunderlich 1990).

#### *Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi*

Üretilen kompozitlerin taramalı elektron mikroskobu analizleri ZEISS marka EVO LS 10 model makine üzerinde gerçekleştirilmiştir. Örneklerin hazırlanması aşamasında temiz bir kırık yüzey elde edilmiş ve ardından örneklerin yüzeyinde meydana gelebilecek yansımaları engellemek için yüzeyler altın tozuyla 10 MA'de 120 sn boyunca kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Bu kaplanmış örneklerden SEM görüntüleri elde edilmiştir.

#### **İstatistik yöntemler**

Test sonuçları One-Way Anova testi kullanılarak değişkenlerin etkilerinin anlamlı olup, olmadıkları belirlenmiştir. Etkilenmenin anlamlı çıkması halinde ortalama değerler Duncan testi ile karşılaştırılmıştır. Bu istatistiksel analizler SPSS 21.0 paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### **BULGULAR VE TARTIŞMA**

##### **Mekanik Özellikler**

Kompozitlerin mekanik özelliklerine ait veriler Çizelge 2'de verilmiştir. Alkali muameleli kompozitlerin alkali muamelesiz olan kompozitlere göre daha yüksek eğilme direnci verdiği görülmektedir. Alkali muamelesiz kompozitlerde kupula lifi oranı arttıkça eğilme direnci azalmakta olup, alkali muamele edilmiş kupula lif katkılı kompozitlerin %40 oranında en yüksek değeri verdiği ve bu orandan sonra ise eğilme direncinin azaldığı belirlenmiştir. Eğilmede elastikiyet modülü olarak en yüksek değer %50 alkali kupula lifi katkılı kompozit türünden elde edilmiştir. Bunun nedeni lifin polimer matrisi ile bağlanması ve dolayısıyla matris etkileşimini iyileştirilmesi olabilir (Rokbi et al. 2011). Alkali işleminin önemi lif yüzeyindeki hidrojen bağlarının bozulmasına dayanmakta olup bu işlem sonrası yüzey pürüzlülüğü artmaktadır (Yan et al. 2012). Alkali muamelesi lignin ve hemiselülozun uzaklaşmasıyla lif polimer matrisini iyileştirmekte ve bu da lifin polimer matrisi ile daha iyi etkileşim içerisinde olmasını sağlamaktadır (NorAzowa et al. 2010; Benyahia et al. 2013).

Alkali muamele edilmiş yapıların üstün gerilme mukavemeti, alkali muamelesinin doğal ve yapay safsızlıkları gidererek, yüzeyin adhezyon özelliklerini geliştirdiği gerçeğine atfedilebilir (Bisanda ve Ansell 1991). Ayrıca, alkali muamelesi polimer matrisi ile temas için mevcut olan etkili yüzey alanını arttıran lif fibrilasyonuna yol açar (Habibi et al. 2008; Mohanty et al. 2000b). Alkali muamele partiküllerin kümelenmesini azaltarak liflerin hidrofilik özelliğini azaltmaktadır (Daud et al. 2017). Böylece liflerin yüzey pürüzlülüğü artmakta ve kompozitlerin hazırlanması esnasında polimerle lifin etkin bir şekilde temas etmesini sağlamaktadır (Lazim et al. 2014). Birçok araştırmada alkali muamelesinin kenavir, bambu, kenaf gibi doğal liflerin arayüzey bağlanmalarında ve mekanik özelliklerinde olumlu etki yaptığı ortaya konmuştur (Mwaikambo and Ansell 2002; El-Shekeil et al. 2012, Yan et al. 2012; Lazim et al. 2014, Cavdar et al. 2015).

Alkali muamelesiz kupula lifi oranı arttıkça alkali muameleli kupula lifine benzer şekilde çekme direnci değerleri azalmaktadır. Çekmede elastikiyet modülünün ise lif oranı arttıkça arttığı belirlenmiştir. Kopmada uzama miktarının alkali muameleli ve muamelesiz kompozitlerde kupula lifi oranı arttıkça azaldığı görülmektedir. En yüksek kopmada uzama miktarı KN1 (alkali muameleli %30 kupula lifi ilaveli) kompozit örneğinden elde edilmiş olup en düşük değer %50 kupula lifi ilaveli alkali muamelesiz kompozit örneğinde tespit edilmiştir.

##### **Fiziksel Özellikler**

Şekil 1'de alkali muameleli ve alkali muamelesiz kompozitlerin su alma oranları görülmektedir. Alkali muamelesinin su alma oranı üzerine olumsuz etki yaptığı görülmektedir. Kupula lif oranı arttıkça su alma oranları alkali muamelesiz ve alkali muameleli gruplar için artmaktadır. En düşük su alma oranı %30 ilaveli alkali muamelesiz kompozitten elde edilmiş olup, en yüksek oranın ise %50 ilaveli alkali muameleli kompozite ait olduğu belirlenmiştir. Buna alkali muamelesi ile birlikte lignin ve benzeri fenolik bileşiklerin ortamdan uzaklaşması neden olmuş olabilir. Bilindiği gibi lignin ve fenolik bileşenler odun ve benzeri lignoselülozik materyalin en hidrofobik bileşenidir, ligninin ortamdan

uzaklaşması ile sağlamlık özellikleri gelişirken su iticilik azalış göstermektedir (Ou et al. 2014).

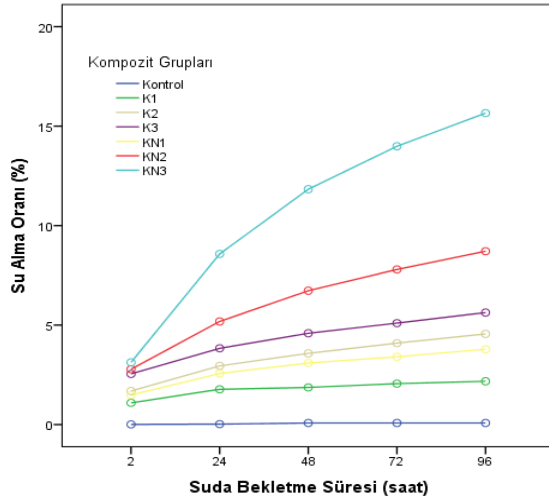
Kalınlık artış oranları incelendiğinde su alma oranına benzer sonuçlar elde edilmiş olup kupula lif kullanım oranı arttıkça kalınlık artış oranının arttığı görülmektedir. Alkali

muamelesi de çok az oranda kalınlık artışını olumsuz yönde etkilemektedir. En yüksek kalınlık artış oranı %50 kupula lif oranı ilaveli alkali muameleli kompozit örneğine ait olup %4.91'dir. Suda bekletme süresine bağlı olarak kompozitlerin su aldığı gözlenmiştir.

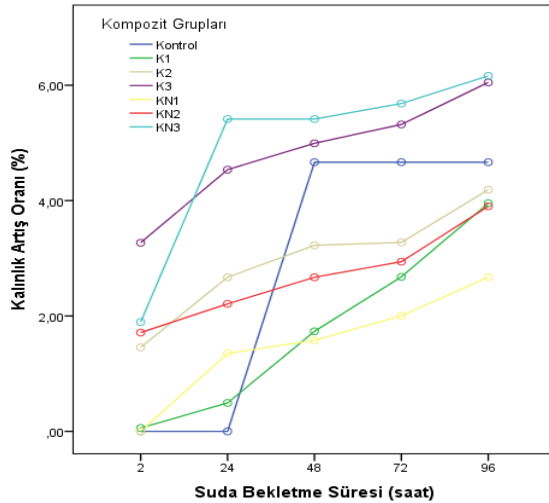
**Çizelge 2.** Kompozitlerin mekanik özellikleri

Örnek Kodu	Eğilme direnci (MPa)	Eğilmede elastikiyet modülü (MPa)	Çekme direnci (MPa)	Çekmede elastikiyet modülü (MPa)	Kopmada uzama miktarı (%)
YYPE (Kontrol)	23.54±0.52 ab	1152±51.16 c	23.60±0.52 a	788±46.95 e	445.14±14.83a
K1	23.06±0.88 ab	1364±205.62bc	12.47±1.00 c	835±13.23 d	3.71±0.70 b
K2	21.96±2.01 b	1524±369.63 ab	10.61±1.24 d	910.60±36.58 bc	2.57±1.02 b
K3	18.74±1.62 d	1672±164.53 a	10.17±0.95 d	949.40±28.27 b	2.06±0.26 b
KN1	23.26±0.91 ab	1490±104.88 ab	13.83±0.46 b	863.60±30.20 cd	4.67±0.67 b
KN2	24.06±1.96 a	1690±139.82a	10.73±1.28 d	934.60±81.11 b	2.74±0.80 b
KN3	20.43±0.81 c	1728±61.40a	8.26±0.35e	1099±66.37 a	2.16±0.32 b

Harfler homojenlik gruplarını belirtmektedir.



**Şekil 1.** Kompozitlerin su alma oranı



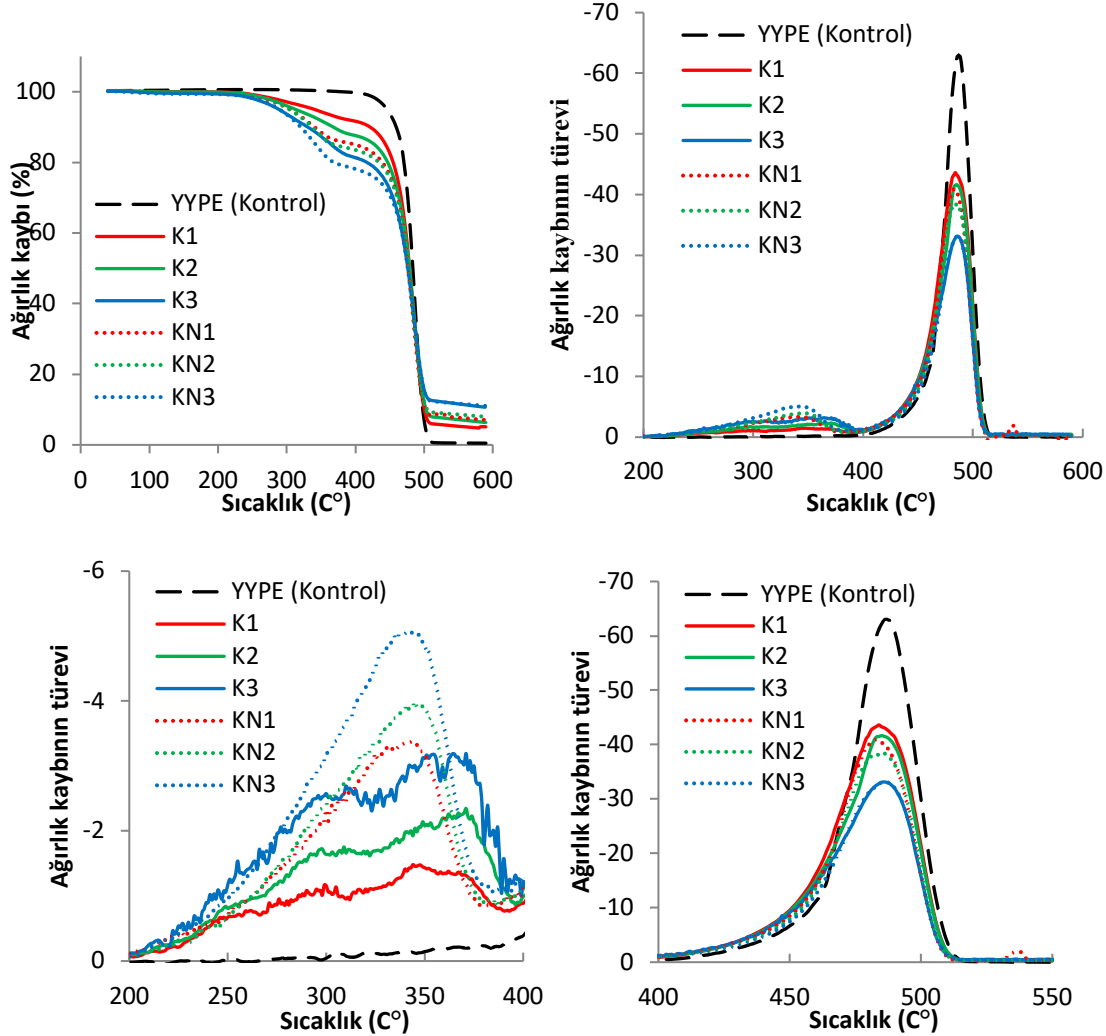
**Şekil 2.** Kompozitlerin kalınlık artış oranı

### Termogravimetrik Analiz (TGA)

Şekil 3'te alkali muameleli ve muamelesiz kupula lifleri ile hazırlanan kompozitlerin TGA ve DTGA grafikleri görülmektedir. Grafiklerden görüldüğü gibi kompozit levhalar iki basamakta bozunmaktadır. İlk basamak dolgu maddesi olarak kullanılan kupula liflerinin, ikinci basamak ise yüksek yoğunluklu polietilenin bozunmasını göstermektedir. Alkali işlem görmeyen lifler ile üretilen kompozit levhaların ilk basamaktaki dönüm noktaları K1, K2 ve K3 kodlu örnekler için sırasıyla 301.82°C, 340.58°C ve 369.94°C olarak ölçülmüştür. Alkali işlem görmeyen kupula liflerinin çok fazla safsızlık içermesinden dolayı diğer bir ifade ile suda ve alkalide çözünebilen bileşenler içermesinden dolayı DTGA grafiklerinde yüksekliği daha düşük ve tabana yayılmış pikler oluşmuştur. Alkali işlem sonrası liflerin bozunma basamağında dönüm noktası KN1, KN2 ve KN3 kodlu kompozitler için sırasıyla 321.97°C, 350.80°C ve 338.24°C olarak ölçülmüştür. DTGA grafiği incelendiğinde alkali işlem ile liflerin alkalide çözünebilen bileşenlerden arındırılması sonucu bozunma pikleri belirginleşmiştir. Bu sonuçlara göre lifin bozunma sıcaklığı az da olsa azalış göstermiştir. Bunun nedeni büyük olasılıkla daha yüksek sıcaklıklarda bozunan lignin gibi bazı fenolik bileşenlerin ortamdaki uzaklaşmasıdır (Yang et al. 2007). Benzer sonuçlar Setswalo et al. (2017) *Pterocarpus angolensis* odun tozlarına uyguladıkları alkali işlem ile de elde edilmiştir. Sadece YYPE ile hazırlanan levhalarda dönüm noktası 488.03 °C olarak ölçülmüştür. K1, K2 ve K3 kodlu lif-plastik

kompozitlerin ikinci bozunma basamağında dönüm noktaları sırasıyla 493.02°C, 482.04°C ve 444.40°C olarak ölçülmüştür. Alkali işlem görmüş lifler ile hazırlanan KN1, KN2 ve KN3 kodlu lif-kompozitlerin ikinci bozunma basamağı için dönüm noktaları ise sırasıyla 497.73°C, 487.94°C ve 485.79°C olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre alkali işlem ile plastiğin bozunma sıcaklığının arttığı bununla birlikte lifin bozunma sıcaklığının az da olsa azalış

gösterdiği belirlenmiştir. 550°C'deki kalıntı miktarlarını karşılaştırdığımızda, alkali işlem görmeyen kupula lifi içeren K1, K2 ve K3 kodlu kompozitlerin kalıntı miktarları sırasıyla %5.27, %7.15 ve %11.60 olarak ölçülmüştür. Alkali işleme uğratılmış lifler ile hazırlanan KN1, KN2 ve KN3 kodlu kompozitler için sırasıyla %7.72, %8.60 ve %11.70 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Lif-plastik kompozitlerin TGA ve DTGA grafikleri

#### Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi (DSC)

Çizelge 3'te kupula-YYPE kompozitlerinin DSC sonuçları yer almaktadır. Üretilen tüm kompozit gruplarının erime sıcaklıkları 131.93 ile 133.12 °C arasında olduğu tespit edilmiş olup saf polimerin (kontrol) erime sıcaklığına benzer olduğu gözlenmiştir. Çizelge incelendiğinde %40 oranına kadar alkali işlem görmeyen lif katılan kompozitlerde kristallenlik artmış, fakat %50 oranında kupula lifi eklenmesiyle kristallik oranı azalmıştır. Alkali

işlem gören liflerin kullanıldığı kompozitlerde ise artan dolgu maddesi miktarı ile birlikte kristallenlik de artış göstermiştir.

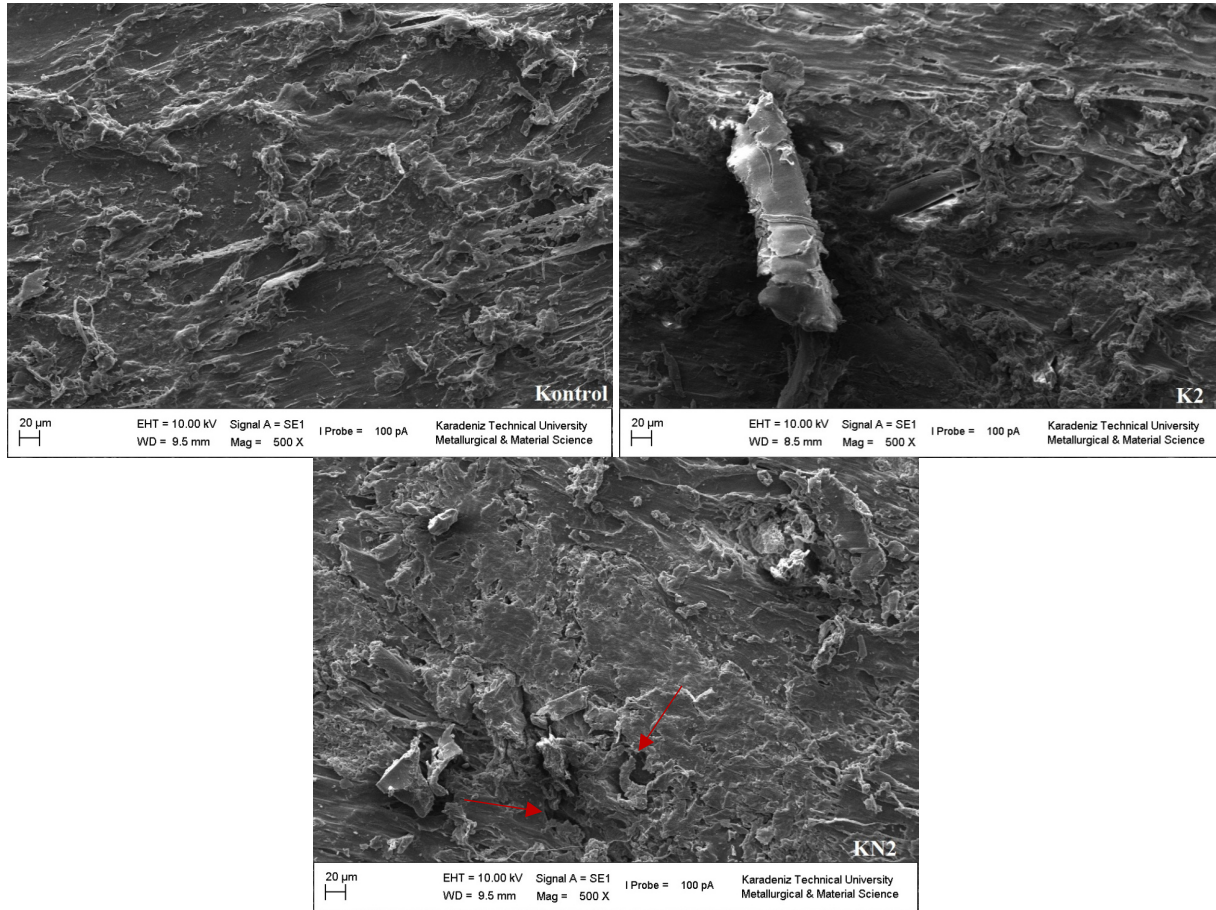
#### Morfolojik Özellikler

Kontrol, alkali muamelesiz %40 kupula lifi katkılı ve alkali muameleli %40 kupula lifi katkılı kompozitlere ait SEM görüntüleri Şekil 4'te görülmektedir. Alkali muameleli kompozit örneğinde daha kaba yüzeyler ve boşluklar görülmektedir.



Çizelge 3. Örneklerin DSC sonuçları

Kompozit türü	Soğuma sıcaklığı, °C	Pik yüksekliği soğuma, mW	$\Delta H$ soğuma, J/g	Erime sıcaklığı, °C	Pik yüksekliği erime, mW	$\Delta H$ erime, J/g	X corr, % kristallenlik
YYPE (Kontrol)	116.07	-26.02	-175.77	132.92	15.44	175.07	59.75
K1	116.46	-25.59	-127.17	132.99	14.84	132.53	64.62
K2	116.39	-24.65	-129.54	133.09	14.05	123.17	70.06
K3	116.95	-15.56	-72.94	131.93	8.411	77.38	52.82
KN1	116.77	-25.54	-117.14	133.12	16.09	123.53	60.23
KN2	116.91	-22.09	-121.17	133.03	11.85	125.83	71.58
KN3	116.47	-25.55	-103.76	132.65	14.26	107.00	73.04



Şekil 4. Kontrol, alkali muamelesiz %40 kupula lifi katkılı ve alkali muameleli %40 kupula lifi katkılı kompozitlere ait SEM görüntüleri

Yapılan bir çalışmada (Barczewski et al. 2017) kestane kabuğu unu esaslı polilaktik asit biokompozitlerindeki SEM görüntülerinde organik dolgu maddesinin polimer matrisi içerisindeki dağılımının yeterli düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Ancak polimer matrisinde kestane kabuğu oranı arttıkça boşlukların arttığı gözlenmiştir. Goud ve Rao (2011) alkali muamelesinin lif yüzeyi üzerindeki etkisini araştırmışlar, alkali muameleli liflerde daha fazla boşluk olduğunu tespit etmişlerdir. Fibrilasyon sonucu lif çapının küçülmesinden dolayı liflerin en boy oranı artmakta ve daha iyi lif-matris ortak yüzey veren

kaba yüzey görüntüsü vermektedir. Alkali muamelesi sonucu elde edilen kompozitlerin alkali muamelesiz olanlara kıyasla SEM görüntüleri sonuçlarında daha kaba yüzeyler elde edildiği belirlenmiştir. Alkali muamelesi lif yüzeyinde daha kaba yüzeyler ve daha derin boşluklar oluşturmaktadır (Song et al. 2017). Alkalizasyon işlemi fibrilasyona neden olmakta böylece polimer matrisi tarafından ıslanmaya elverişli yüzey alanını artırır (Yan et al. 2000).

## SONUÇLAR

Kupula plastik matrisli kompozitlerde dolgu malzemesi olarak kullanılabileceği öngörüsünden çıkılarak gerçekleştirilen bu çalışma ile kupula lifi katkısı ile üretilecek olan termoplastiklerin bazı teknolojik özellikleri belirlenmiştir. Liflerin alkali ile muamelesi ise kompozit örneklerinin mekanik özellikleri üzerinde iyileştirici bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Su alma ve kalınlık artış oranları lif oranı arttıkça artış göstermiş olup alkali muameleli örnekler de muamelesiz örneklerle göre daha yüksek orana sahip oldukları belirlenmiştir. DSC analiz sonuçlarına göre kristalen özelliklerde polimer matris içerisindeki lif oranına paralel olarak artış olduğu ancak alkali muamelesiz örneklerde bu artışın %40 dan sonra gerileme gösterdiği gözlenmiştir. TGA analizi sonuçlarına göre alkali işlem ile polimerin bozunma sıcaklığının arttığı bununla birlikte lifin bozunma sıcaklığının az da olsa azalış gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında; kestane kupula liflerinin %40 oranına kadar polimer matrisinde sorunsuz olarak kullanılabileceği ve yeni bir hammadde potansiyeli taşıdığı söylenebilir.

## KAYNAKLAR

- Adhikary KB, Pang S., Staiger MP (2008) Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE). *Compos Part B-Eng* 39 (5): 807-815
- Ashori A, Nourbakhsh A (2009) Characteristics of wooden fiber plastic composites made of recycled materials. *Waste Manage* 29(4):1291-1295
- Barczewski M, Matykievicz D, Krygier A, Andrzejewski J, Skórczewska K (2017) Characterization of poly(lactic acid) biocomposites filled with chestnut shell waste. *J Mater Cycles Waste* 20(2):914-924
- Benyahia A, Merrouche A, Rokbi M, Kouadri Z (2013) Study of effect of Alkali Treatment of natural fibers on the mechanical behavior of the composite unsaturated polyester-fiber alfa. 21ème Congrès Français de Mécanique Bordeaux, 26 au 30 août 2013
- Bisandaand ETN, Ansell MP (1991) The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal epoxycomposites. *Comp Sci Technol* 41:2, 165–178
- Bledzki AK, Gassan J (1999) Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polym Sci* 24: 221-274, 1999
- Boran S, Kızıldaş A, Kızıldaş EE, Gardner DJ (2016) The comparative study of different mixing methods for microcrystalline cellulose/polyethylene composites. *Int Polym Process* 31: 92-103
- Cao Y, Shibata S, Fukumoto I (2006) Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before

- and after alkali treatments. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 37: 423-429
- Daud S, Ismail H, Bakar A (2017) A study on the curing characteristics, tensile, fatigue, and morphological properties of alkali-treated palm kernel Shell-filled natural rubber composites. *BioResources* 12:1, 1273-1287
- Dönmez Çavdar A, Mengeloğlu F, Karakuş K (2015) Effect of boric acid and borax on mechanical, fire and thermal properties of wood flour filled high density polyethylene composites. *Measurement* 60: 6-12
- Donmez Cavdar, Boran Sevda (2016) Doğal liflerin otomotiv sanayinde kullanımı. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi* 16(1):253-263.
- Eckert C (2000) Opportunities for natural fibers in plastic composites. In: *Proceedings of the Progress in Wood Fibre Plastic Composites*, Toronto, ON
- El-Shekeil YA, Sapuan SM, Khalina A, Zainudin ES, Al-Shuja'a OM (2012) Effect of alkali treatment on mechanical and thermal properties of kenaf fiber-reinforced thermoplastic polyurethane composite. *J Therm Anal Calorim* 109 (3):1435-1443
- Habibi Y, El-Zawawy WK, Ibrahim MM, Dufresne A (2008) Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues, *Compos Sci Technol* 68 (7-8): 1877-1885
- Goud G, Ra, RN (2011) Effect of fibre content and alkali treatment on mechanical properties of *Roystonea regia*-reinforced epoxy partially biodegradable composites. *Bull. Mater. Sci.*, 34 (7), 1575-1581
- Joseph S., Sreekala JMS, Oommen Z, Koshyc P, Thomas S (2002) A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibres and glass fibres. *Compos Sci Technol* 62, 1857-1868
- Joshi SV, Drzal LT, Mohanty AK, Arora S (2004) Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Compos Part A Appl Sci Manuf* 35(3): 371-376
- Kendir G, Öztürk A, Köroğlu A (2016) *Castanea Sativa* Mill. (Kestane), meyve ve yaprak anatomisi. *Ankara Eczane Fakülte Dergisi*, Ankara, 40 (2):1-18
- Lazim Y, Salit SM, Zainudin ES, Mustapha ES, Jawaid M (2014) Effect of alkali treatment on the physical, mechanical, and morphological properties of waste betel nut & Areca catechu husk fibre. *BioResources* 9(4):7721-7736
- Manalo, AC, Wani E, Zukarnain NA, Karuneasena W, Lau K (2015) Effects of alkali treatment and elevated temperature on the mechanical properties of bamboo fibre-polyester composites. *Compos Part B:Eng* 80:73-83
- Merlini C, Soldi V, Barra GMO (2011) Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. *Polym Test* 30: 833-840
- Mohanty A K, Khan MA, Hinrichsen G (2000a) Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopolcomposites. *Compos Sci Technol* 60(7):1115-1124



- Mohanty AK, Misra M, Hinrichsen G (2000b) Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromol Mater Eng* 276/277(1):1-24
- Mothé CG, Araújo CR, Wang SH (2009) Thermal and mechanical characteristics of polyurethane/curaua fiber composites. *J Therm Anal Calorim* 95:181-185
- Mwaikambo LY, Ansell M (2002) Chemical modification of hemp, sisal, jute and kapok fibers by alkalization. *J App Polym Sci* 84:2222-2234
- Njuguna J, Wambua P, Pielichowski K, Kayvantash K (2011) Natural fibre-reinforced polymer composites and nanocomposites for automotive applications,. In: *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*. Springer, New York, NY, USA, pp 661-700
- NorAzowa I, Kamarul Arifin H, Khalina A (2010) Effect of fiber treatment on mechanical properties of kenaf fiber-Ecoflex composites. *J Reinf Plast Comp* 29: 2192-2197
- Ou R, Xie Y, Wolcott MP, Yuan F, Wang Q (2014) Morphology, mechanical properties, and dimensional stability of wood particle/high density polyethylene composites: Effects of removal wood cell Wall composition. *Mater Design* 58:339-345
- Puglia D, Biagiotti J, Kenn J M (2005) A review on natural fibre-based composites- part II: Application of natural reinforcements in composite materials for automotive industry. *J Nat Fibers* 1:23-65
- Rokbi M, Osmani H, Imad A, Benseddig N (2011) Effect of chemical treatment on flexure properties of natural fiber-reinforced polyester composite. *Procedia Eng* 10:2092-2097
- Santos PA, Girioli JC, Amarasekera J, Moraes G (2008) Natural Fibers Plastic Composites in Automotive Applications, *SPE Automotive Composites Conference & Exhibition* Troy, MI, USA, 1-9
- Song W, Wei W, Ren C, Zhang S (2017) Effect of heat treatment or alkali treatment of veneers on the mechanical properties of eucalyptus veneer/polyethylene film plywood composites. *Bioresources* 12 (4):8683-8703
- Spoljaric S, Genovese A, Shanks RA (2009) Polypropylene-microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 40:791-799
- Setswalo K, Namoshe M, Kutua S, Oladijo OP., Samson B (2017) Effect of thermal and alkali treatment on *Pterocarpus angolensis* (Mukwa) wood flour. *Procedia Manufact* 7:205-210
- Wunderlich B (1990) *Thermal analysis*, Academic Press, pp 417-413
- Yan L, Yiu-Wing M, Lin Y (2000) Sisal fiber and its composites: A review of recent developments. *Compos Sci Technol* 60:2037-2055
- Yan L, Chou N, Yuan X (2012) Improving the mechanical properties of natural fibre fabric reinforced epoxy composites by alkali treatment. *J Reinf Plast Comp* 31:425-437
- Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86(12):1781-1788